

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-019860

(43)Date of publication of application : 23.01.2001

(51)Int.Cl. C08L101/14  
C08K 5/05  
C08K 5/16  
C08L 29/04  
C08L 29/14  
C08L 61/20  
C08L 71/02  
G03F 7/11  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 11-182778

(71)Applicant : CLARIANT INTERNATL LTD

(22)Date of filing : 29.06.1999

(72)Inventor : KANDA TAKASHI  
TANAKA HATSUYUKI

### (54) WATER SOLUBLE RESIN COMPOSITION

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide water soluble resin compositions which excel in coating properties on different levels in a resist pattern and dimensional controllability in forming finer patterns and can be crosslinked and cured by an acid supplied from the resist patterns.

**SOLUTION:** A water soluble resin composition comprises (1) a water soluble resin, (2) a water soluble crosslinking agent, (3) at least one surface active agent selected from an acetylene alcohol, an acetylene glycol, a polyethoxylate of an acetylene alcohol, and a polyethoxylate of an acetylene glycol, and (4) a solvent composed of water or a mixture of water and a water soluble solvent. This water soluble resin composition is coated on a resist pattern and heated, and uncrosslinked portions of the water soluble resin coated layer are developed and removed. Thus, finer trench patterns and hole patterns are effectively formed.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The water-soluble-resin constituent characterized by being at least one sort as which said surfactant was chosen from the polyethoxylate of acetylene alcohol, acetylene glycols, and acetylene alcohol, and the polyethoxylate of acetylene glycols in the water-soluble-resin constituent which produces crosslinking reaction by existence of an acid including water soluble resin, a water-soluble cross linking agent, a surfactant, and a solvent.

[Claim 2] The water-soluble-resin constituent according to claim 1 characterized by said surface active agent being at least one sort chosen from tetramethyl crepe-de-Chine diol and tetramethyl crepe-de-Chine diol polyethoxylate.

[Claim 3] The water-soluble-resin constituent according to claim 1 or 2 with which the content of said surfactant is characterized by being 50=2,000 ppm to a water-soluble-resin constituent.

[Claim 4] A water-soluble-resin constituent given in any 1 term of one to claim 3 term characterized by said water soluble resin being at least one sort chosen from a polyvinyl acetal and polyvinyl alcohol.

[Claim 5] A water-soluble-resin constituent given in any 1 term of claims 1-4 characterized by said water-soluble cross linking agent being at least one sort chosen from a melamine system low-molecular derivative, a guanamine system low-molecular derivative, a urea system low-molecular derivative, glycoluryl, and alkoxy alkylation amino resin.

[Claim 6] A water-soluble-resin constituent given in any 1 term of claims 1-5 to which said solvent is characterized by being mixture with the organic solvent of fusibility at water or water, and water.

[Claim 7] The water-soluble-resin constituent according to claim 6 with which the organic solvent of fusibility is characterized by being alcohol of carbon numbers 1-4 at said water.

[Claim 8] The water-soluble-resin constituent according to claim 7 characterized by the alcohol of said carbon numbers 1-4 being isopropyl alcohol.

[Claim 9] The detailed pattern formation ingredient which consists of said water-soluble-resin constituent according to claim 1 to 8.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the detailed pattern formation ingredient which consists of a new water-soluble-resin constituent and this water-soluble-resin constituent.

Furthermore in a detail, the formed resist pattern is covered in manufacture processes, such as a semi-conductor, etc. By constructing a bridge in this enveloping layer, fatten the pattern of a resist and this makes a trench pattern and a hole pattern detailed effectually. It is related with the detailed pattern formation ingredient which consists of a water-soluble-resin constituent which can reduce the dimension of the tooth-space section of a resist pattern effectively, and this water-soluble-resin constituent, without carrying out expensive plant-and-equipment investment of the aligner for short wavelength, phase shift reticle, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the broad field which makes the start manufacture of the circuit boards, such as manufacture of semiconductor devices, such as LSI, creation of the screen of the liquid crystal display of the LCD panel, and a thermal head, etc., or it forms a detailed component, in order to perform micro processing, the photolithography technique is used from the former. In order to form a resist pattern using a photolithography technique, various positive types or a negative-mold radiation-sensitive resin constituent is used from the former. In recent years, with high integration of a semiconductor device etc., wiring and separation width of face which are required of a manufacture process are increasingly made detailed, and development of a new resist etc. is variously tried by forming a detailed resist pattern and the pan by using attaining detailed-ization of a resist pattern using the light of short wavelength more that it should correspond to this, phase shift reticle, etc. However, it is difficult to form the detailed resist pattern exceeding the wavelength limitation with the photolithography technique by the conventional exposure, and the equipment using an aligner, phase shift reticle, etc. for short wavelength is expensive. For this reason, a well-known positive type or a negative-mold photopolymer constituent is used conventionally. An enveloping layer is given to the formed resist pattern after performing pattern formation by the well-known pattern formation approach conventionally. The acid generated by the resist by heating and/or exposure of a resist is diffused to said enveloping layer. A resist pattern is fattened by making an enveloping layer construct a bridge with this diffused acid. Detailed-ization of a resist pattern is attained by narrowing width of face between resist patterns as a result. The detailed pattern formation approach which forms the detailed resist pattern below the resolution limit effectually is proposed. The thing of versatility [ constituent / which can be used for this approach / for enveloping layer formation ] is known (for example, JP,5-241348,A, JP,6-250379,A, JP,10-73927,A, etc.).

[0003] As the above-mentioned constituent for enveloping layer formation, since the water-soluble-resin constituent conventionally known although water soluble resin, the water-soluble cross linking agent, and the water-soluble-resin constituent that produce crosslinking reaction in existence of an acid including a plasticizer or a surfactant if needed further be proposed have the inadequate homogeneity of the spreading film on a resist pattern with a level difference, its dimension controllability after the formation of pattern detailed be also inadequate, and this improvement be desired also from the point of improvement in the yield.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, by the object of this invention giving an enveloping layer to the resist pattern conventionally formed by the well-known approach, making this enveloping layer construct a bridge, and fattening the pattern of a resist A trench pattern and a hole pattern can be used for the pattern formation approach which can be effectually made detailed below to marginal resolving. It is offering the water-soluble-resin constituent which can form the enveloping layer excellent in the spreading property on a resist pattern level difference, and the dimension controllability in the case of the formation of pattern detailed. Moreover, other objects of this invention are offering the detailed pattern formation ingredient which consists of the above-mentioned water-soluble-resin constituent.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' performing research and examination wholeheartedly, are covered by the resist pattern after forming a resist pattern. By containing water soluble resin and a water-soluble cross linking agent, and making the water-soluble-resin constituent which produces crosslinking reaction in existence of an acid contain a specific surfactant The above-mentioned conventional trouble is canceled, it finds out that the water-soluble-resin constituent excellent in the spreading property on a resist pattern level difference and the dimension controllability in the case of the formation of pattern detailed can be obtained, and this invention is made. That is, the water-soluble-resin constituent of this invention is characterized by using at least one sort chosen from the polyethoxylate of acetylene alcohol, acetylene glycols, and acetylene alcohol, and the polyethoxylate of acetylene glycols as said surfactant in the water-soluble-resin constituent which produces crosslinking reaction by existence of an acid including water soluble resin, a water-soluble cross linking agent, a surfactant, and a solvent.

[0006] Hereafter, this invention is further explained to a detail. If the solubility to water is 0.1% of the weight or more of a polymer, anything of well-known official business can be used for the water soluble resin used with the water-soluble-resin constituent of this invention. As an example of water soluble resin, they are a homopolymer or plural copolymers including a hydrophilic unit. For example, polyvinyl alcohol (a partial saponification object is included), polyacrylic acid, Polymethacrylic acid, Pori (2-hydroxyethyl acrylate), Pori (2-hydroxyethyl methacrylate), Pori (4-hydroxy butyl acrylate), Pori (4-hydroxy butyl methacrylate), Pori (Glico siloxy ethyl acrylate), Pori (Glico siloxy ethyl methacrylate), Polyvinyl methyl ether, a polyvinyl pyrrolidone, a polyethylene glycol, A polyvinyl acetal (a partial acetal ghost is included), polyethyleneimine, Polyethylene oxide, a styrene maleic anhydride copolymer, a polyvinyl amine, the poly allylamine, oxazoline radical content water soluble resin, water-soluble melamine resin, a water-soluble urea-resin, an alkyd resin, sulfonamides, or these salts are mentioned. These may be used independently and may be used combining two or more sorts.

[0007] Moreover, as for the molecular weight of the water soluble resin used, 1,000-10,000 are desirable at weight average molecular weight, and 2,000-5,000 are more desirable. Usually, if spreading nature is inferior when the molecular weight of water soluble resin is smaller than 1,000, the stability of the spreading film with the passage of time falls while the homogeneous spreading

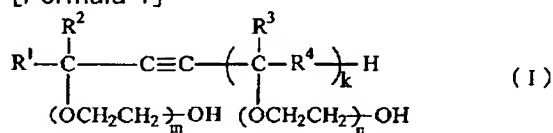
film becomes is hard to be obtained, and molecular weight exceeds 10,000 on the other hand, a cobwebbing phenomenon happens at the time of spreading, or the breadth on the front face of a resist will be bad, and it will become difficult to obtain the uniform spreading film by the little drip.

[0008] The water-soluble cross linking agent used with the water-soluble-resin constituent of this invention is not limited especially that what is necessary is just the water-soluble compound which produces and cheats out of bridge formation with an acid. If the water-soluble cross linking agent which can be used by this invention is illustrated concretely, a melamine system low-molecular derivative, a guanamine system low-molecular derivative, a urea system low-molecular derivative, glycoluril, and alkoxy alkylation amino resin can be mentioned. As a melamine system low-molecular derivative, a melamine, a methoxymethyl-ized melamine, an ethoxy methylation melamine, a propoxy methylation melamine, a butoxy methylation melamine, a hexa methylol melamine, etc. are mentioned. Moreover, acetoguanamine, benzoguanamine, and methylation benzoguanamine are mentioned as a guanamine system low-molecular derivative. Furthermore, as a urea system low-molecular derivative, a urea, monomethylolurea, a dimethylolurea, alkoxy methyleneurea, N-alkoxy methyleneurea, an ethylene urea, and an ethylene urea carboxylic acid are mentioned. On the other hand, as alkoxy alkylation amino resin, alkoxy alkylation melamine resin, alkoxy alkylation benzoguanamine resin, an alkoxy alkylation urea-resin, etc. can be mentioned, and, specifically, methoxymethyl-ized melamine resin, ethoxy methylation melamine resin, propoxy methylation melamine resin, butoxy methylation melamine resin, ethoxy methylation benzoguanamine resin, a methoxymethyl-ized urea-resin, an ethoxy methylation urea-resin, a propoxy methylation urea-resin, a butoxy methylation urea-resin, etc. are mentioned. these water solubility cross linking agent -- independent -- or two or more sorts -- combining -- it can be used -- the loadings -- per water-soluble-resin 100 weight section and 1 - 70 weight section -- it is 10 - 50 weight section preferably.

[0009] The surface active agents used with the water-soluble-resin constituent of this invention are the polyethoxylate of acetylene alcohol, acetylene glycols, and acetylene alcohol, and polyethoxylate of acetylene glycols. The compound shown for example, by the following general formula (I) is mentioned as one of them as the polyethoxylate of the acetylene alcohol which can be preferably used in this invention, acetylene glycols, and acetylene alcohol, and polyethoxylate of acetylene glycols.

[0010]

[Formula 1]



(R1 expresses the straight chain or branched chain alkyl group of carbon numbers 1-20 among a formula, R2 and R3 express the straight chain or branched chain alkyl group of H or carbon numbers 1-3 independently respectively, R4 expresses the straight chain or branched chain alkylene group of carbon numbers 1-20, k is 0 or 1 and m and n express the positive number containing 0 independently respectively.)

[0011] If the desirable example of the polyethoxylate of the acetylene alcohol which can be used in this invention, acetylene glycols, and acetylene alcohol, and the polyethoxylate of acetylene glycols is shown concretely 3-methyl-1-butyn-3-ol, 3-methyl-1-pentyn-3-ol, 3, the 6-dimethyl-4-octyne-3, 6-diol, 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, They are 3,5-dimethyl-1-hexyn-3-ol, 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol, 2,5-dimethyl-2,5-hexane-diol, these polyethoxylate, etc. And tetramethyl crepe-de-Chine diols, such as 2,4,7,9-tetra-methyl-5-decyne-4,7-diol, and the

polyethoxylate of those are especially desirable. The surfactant of these this inventions is independent, or can be combined two or more sorts, and can be used, and 50-2,000 ppm of the loadings are usually 100-1,000 ppm preferably to the water-soluble-resin constituent of this invention.

[0012] As long as the solvent used with the water-soluble-resin constituent of this invention does not dissolve the resist pattern which can dissolve the constituent of a water-soluble-resin constituent, and has already been formed in the substrate for water-soluble-resin constituent spreading, what kind of thing is sufficient as it. Usually, as this solvent, mixture with the solvent which contains water at least, and the organic solvent specifically dissolved in water or water, and water in the meltable range is used. Although there will be especially no limit if the water used as a solvent by this invention is water, the pure water from which organic impurities, a metal ion, etc. were removed by distillation, ion exchange treatment, filtering, various adsorption treatment, etc. is desirable.

[0013] The organic solvent which is dissolved in water and used on the other hand is usually used for the purpose of the improvement in the spreading nature of a constituent etc. As long as it is used for water in the amount of mixing of the meltable range, anything of a well-known organic solvent can use conventionally the organic solvent which is dissolved in this water and used. That is, all of the water-soluble organic solvent which dissolves 0.1% of the weight or more to water are usable. As an organic solvent used, the organic solvent of fusibility is desirable in water. If the example of the organic solvent which can be used in this invention is shown concretely For example, alcohols, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol; An acetone, Ketones, such as a methyl ethyl ketone and 2-heptanone cyclohexanone; Methyl acetate, Ester, such as ethyl acetate; Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol mono-ARUKIRUTERU, such as ethylene glycol monoethyl ether; Ethylene glycol monomethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol monoethyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as the propylene glycol monoethyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol monoethyl ether acetate; Methyl lactate, Lactate, such as ethyl lactate; Aromatic hydrocarbon; N,N-dimethylacetamide, such as toluene and a xylene, amides [, such as N-methyl pyrrolidone, ]; -- lactone [, such as gamma-butyrolactone ]; -- dimethylformamide -- Polar solvents, such as dimethyl sulfoxide, cellosolve, methyl cellosolve, butyl cellosolve, a cellosolve acetate, butyl carbitol, and carbitol acetate, etc. can be mentioned. As a desirable organic solvent, the lower alcohol of the carbon numbers 1-4, such as methyl alcohol, ethyl alcohol, and isopropyl alcohol, is mentioned, and especially a desirable thing is isopropyl alcohol. These organic solvents are independent, or two or more sorts can be mixed and used for them.

[0014] As a resist ingredient used in order to form the resist pattern covered with the water-soluble-resin constituent of this invention, all of a well-known photoresist ingredient can be used conventionally. A photoresist ingredient may not generate an acid with an optical exposure or heating, and may not generate an acid with the resist ingredient [ itself ] light exposure or heating. The ingredient which generates an acid with an acid, an optical exposure, or heating may be added further, and after forming a resist pattern, a resist pattern is processed with an acid solution or an acid steam, and you may make it make a resist pattern carry out impregnation of the acid into a resist ingredient, when a resist ingredient is what originally does not produce an acid with an optical exposure or heating. Typically as a resist ingredient, the positive or NEGAREJISUTO of a chemistry magnification mold which generates an acid by the mixture of novolak resin and a naphthoquinonediazide system sensitization agent and optical exposure, and forms a resist pattern using the catalysis of this generated acid can be mentioned.

[0015] A resist pattern can use the water-soluble-resin constituent of this invention also in which

approach of the well-known approach \*\* carried out by removing the water-soluble-resin constituent over which apply a water-soluble-resin constituent to the resist pattern formed on the substrate, form an enveloping layer in, this enveloping layer is made to construct a bridge over with the acid supplied from a resist pattern, and a bridge is not constructed by development after this. Of course, it is not that by which the approach by which the water-soluble-resin constituent of this invention is applied is hereafter limited to the following approaches although an example of a conventionally well-known approach which fattens a resist pattern is shown.

[0016] First, a photoresist is conventionally applied by well-known approaches, such as a spin coat, on a substrate. After exposing with far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as g line and i line, KrF excimer laser, and ArF excimer laser light, an X-ray, an electron ray, etc. after prebaking (it is about 1 minute at baking temperature: 70–140 degree C) and performing postexposure baking (PEB) if needed (for example, baking temperature: 50–140 degrees C), negatives are developed, and if required, BEKU after development will be performed (for example, baking temperature: 60–120 degrees C), and a resist pattern will be formed. Subsequently, a water-soluble-resin constituent is applied to the substrate with which this resist pattern was formed, it prebakes if needed (for example, 80–100 degrees C, 60 – 70 seconds), and an enveloping layer coat is formed. The spin coat method and spray method which what kind of approach is sufficient as it as long as the approach of applying a water-soluble-resin constituent can apply a water-soluble-resin constituent on a resist pattern, for example, are used from the former in the case of spreading of a resist, dip coating, the roller coat method, etc. are mentioned.

[0017] Subsequently, diffusion of the acid which heat-treats the resist pattern and enveloping layer which were formed on the substrate (mixing BEKU), and is made to promote generating and diffusion of an acid in a resist pattern, or already exists in a resist pattern is promoted, and an enveloping layer is made to construct a bridge with the acid diffused in the enveloping layer. The resist used, the ingredient which forms an enveloping layer, bridge formation thickness, etc. decide on the temperature and BEKU time amount of mixing BEKU suitably, and they are usually about 85–150 degrees C in temperature, and are performed about 60 to 120 seconds. Furthermore, the development of the enveloping layer over which the bridge was constructed is carried out with alkali water solutions, such as mixture of water, water, and a water-soluble organic solvent, or TMAH (tetramethylammonium hydroxide), etc., and dissolution clearance of the enveloping layer non-constructed a bridge is carried out. By the above processing, a trench pattern and a hole pattern can be effectually made detailed.

[0018] In addition, if a resist can generate an acid by exposure, or it exposes completely the substrate which has a resist pattern and an enveloping layer using the light source according to the exposure wavelength of a resist, a desired part is exposed, and by heating if needed, generating of an acid and diffusion into a water-soluble-resin constituent can be made to be able to perform, and a bridge can also be constructed in the enveloping layer of the whole surface or a request part. Moreover, the thickness which constructs a bridge is [ whenever / resist ingredient thickness / of a resist /, optical dose / to a resist /, exposure reinforcement, optical irradiation time, and stoving temperature ] controllable by selection of heating time, a water-soluble-resin constituent, etc. suitably. About a water-soluble-resin constituent, when carrying out the mixed activity of water soluble resin and the class of cross linking agent and the amount used, two or more sorts of water soluble resin, or the cross linking agent, for example, bridge formation thickness can be controlled by selection of the mixing ratio etc.

[0019]

[Example] Although this invention is explained with the example below, the mode of this invention is not limited only to these examples.

[0020] Example 1 (adjustment of a water-soluble-resin constituent)



After mixing each component and fully stirring and dissolving at following rate, it filtered with the 0.2-micrometer filter and the water-soluble-resin constituent A was adjusted.

(A part for \*\* ) (Weight section) Polyvinyl alcohol 8.0 Methoxymethyl-ized melamine 2.0 2, 4, 7, 9-tetramethyl-5-crepe de Chine 0.001 -4, 7-diol polyethoxylate Isopropyl alcohol 10.0 Water 79.999 [0021] The example 1 (adjustment of a water-soluble-resin constituent) of a comparison

The water-soluble-resin constituent B was adjusted like the example 1 using each component at following rate.

(A part for \*\* ) (weight section)

Polyvinyl alcohol 8.0 Methoxymethyl-ized melamine 2.0 Isopropyl alcohol 10.0 Water 80.0 [0022] The example 2 (adjustment of a water-soluble-resin constituent) of a comparison

The water-soluble-resin constituent C was adjusted like the example 1 using each component at following rate.

(A part for \*\* ) (weight section)

Polyvinyl alcohol 8.0 Methoxymethyl-ized melamine 2.0 The megger fuck R-08 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make) 0.001 Isopropyl alcohol 10.0 Water 79.999 [0023] Example 2 (assessment of a water-soluble-resin constituent)

Line - and formation positive type photopolymer constituent of - tooth-space pattern It applied to the 6 inch silicon wafer which carried out HMDS (hexamethyldisilazane) processing in the spin coater (MK-V) by Tokyo Electron, Ltd., and for 90 degrees C and 60 seconds, it prebaked with the hot plate, and AZ (it is the same a trademark and the following)7900 (made in Clariant Japan) was adjusted so that about 0.96-micrometer resist film might be obtained. subsequently, the aligner ( LD[ by Hitachi, Ltd. ]- 5015 iCW) which has the exposure wavelength of i line (365nm) It exposes using the pattern to which various line - and - tooth-space width of face were equal using NA=0.50. After a hot plate performs postexposure BEKU (PEB) for 110 degrees C and 60 seconds, Using the Clariant Japan alkali developer (an AZ 300MIF developer, 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution), spray paddle development was carried out for 1 minute under 23-degree C conditions, and the positive type resist pattern was obtained.

[0024] Formation positive type photopolymer constituent AZ of a contact hole pattern It applied to the 6 inch silicon wafer which carried out the adhesion promoter coat in the spin coater (MK-V) by Tokyo Electron, Ltd., and for 80 degrees C and 60 seconds, it prebaked with the hot plate, and DX3200P (made in Clariant Japan) were adjusted so that about 0.8-micrometer resist film might be obtained. Subsequently, the aligner (canon company make FPA-3000EX5, NA=0.63) which has the exposure wavelength of KrF laser (248nm) is used. After it exposes using the pattern to which the various diameters of a hole were equal and a hot plate performs postexposure BEKU (PEB) for 110 degrees C and 60 seconds, Spray paddle development was carried out for 1 minute under 23-degree C conditions with the Clariant Japan alkali developer (an AZ 300MIF developer, 2.38-% of the weight tetramethylammonium hydroxide water solution), and the positive type resist pattern was obtained.

[0025] the water-soluble-resin constituent A was applied by the spin coater (LT-1000) by Litho Tech Japan Corp. on assessment profit \*\*\*\* line [ of a spreading property ] -, - tooth space, and the contact hole pattern, and for 85 degrees C and 70 seconds, the hot plate performed BEKU, and it adjusted so that about 0.4-micrometer water-soluble-resin film might be obtained. On line -, - tooth space, and the contact hole pattern, it checked and assessment of a spreading property evaluated by viewing and optical microscope observation whether the above-mentioned spreading film would have produced a spreading defect like striae SHON or a fish eye. A result is shown in a table 1. In addition, assessment of a spreading property was performed based on the following criteria.

[0026] (Spreading characterization criteria)

O : it is x by which neither a fish eye nor spreading nonuniformity called striae SHON is observed,

but spreading nonuniformity, such as striae SHON by not having sufficient covering property to a resist pattern level difference, is observed although there is no crawling like a \*\*:fish eye in which the uniform spreading film is formed and sufficient paint film formation is carried out. : Crawling like a fish eye is produced and sufficient film formation is difficult [0027]. Water soluble resin was applied by the spin coater (LT-1000) by Litho Tech Japan Corp. on line - obtained by the assessment above of dimension reduction percentage, - tooth space, and the contact hole pattern, and for 85 degrees C and 70 seconds, the hot plate performed BEKU, and it adjusted so that about 0.4-micrometer water-soluble-resin film might be obtained. For 110 more degrees C and 90 seconds, after the hot plate's having performed mixing BEKU and advancing crosslinking reaction, the development was performed for 1 minute under 23-degree C conditions using pure water, the layer non-constructed a bridge was exfoliated, and the bridge formation insolubilization layer of the water-soluble-resin film was obtained on line -, - tooth space, and the contact hole pattern. Furthermore, BEKU processing was performed for 110 degrees C and 120 seconds for desiccation with a hot plate. With the high-degree-of-accuracy appearance dimension assessment equipment (S-7280H) by Hitachi, Ltd., assessment of dimension reduction percentage measured the length before and behind the insolubilization stratification about the tooth-space width of face of line - and - tooth-space pattern, and the diameter of a hole of a contact hole pattern, and observed the length measurement value change at this time. It asked for dimension reduction percentage by the degree type. A result is shown in a table 1.

[0028]

$$\text{寸法縮小率 (\%)} = \frac{(\text{不溶化層形成前の寸法}) - (\text{不溶化層形成後の寸法})}{(\text{不溶化層形成前の寸法})} \times 100$$

[0029] The examples 3 and 4 (assessment of a water-soluble-resin constituent) of a comparison It replaced with the water-soluble-resin constituent A, and assessment of a spreading property and dimension reduction percentage was performed like the example 2 except using the water-soluble-resin constituent B and the water-soluble-resin constituent C. A result is shown in a table 1.

[0030]

[A table 1]

表 1

	水溶性樹脂組成物	塗布特性		寸法縮小率	
		A Z 7900	A Z DX 3200P	A Z 7900	A Z DX 3200P
実施例 2	A	○	○	43.6	51.0
比較例 3	B	△	△	37.1	45.5
比較例 4	C	×	×	37.6	46.8

[0031]

[Effect of the Invention] Since the water-soluble-resin constituent of this invention is excellent in the spreading property on a resist pattern level difference and excellent also in the dimension controllability of the hardening film, regardless of the surface state of a substrate, it can make the pattern gap of a resist pattern detailed with a sufficient precision effectually, and can form the pattern exceeding a wavelength limitation good and economically, so that clearly from having explained above. Moreover, by using as a mask the detailed resist pattern formed by doing in this way, the trench pattern and hole which were reduced on the semi-conductor base material can be formed, and the semiconductor device which has a detailed trench pattern and a hole can be

manufactured with the simply and sufficient yield.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2001-19860  
(P2001-19860A)

(43)公開日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 0 8 L 101/14		C 0 8 L 101/14	2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/05		C 0 8 K 5/05	2 H 0 9 6
5/16		5/16	4 J 0 0 2
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	A 5 F 0 4 6
29/14		29/14	
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願平11-182778	(71)出願人	597164194 クラリアント インターナショナル リミ テッド スイス国、ツェーハー4132、ムッテンツ 1、 ロートハウスシュトラッセ 61
(22)出願日	平成11年6月29日(1999.6.29)	(72)発明者	神田 崇 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内
		(72)発明者	田中 初幸 静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン ト ジャパン株式会社内
		(74)代理人	100108350 弁理士 鐘尾 宏紀 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水溶性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた、レジストパターンから供給される酸によって架橋、硬化される水溶性樹脂組成物を提供する。

【構成】水溶性樹脂組成物は、(1)水溶性樹脂、(2)水溶性架橋剤、(3)アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートから選ばれた少なくとも1種の界面活性剤および(4)水または水と水可溶性溶剤の混合物からなる溶剤を含む。この水溶性樹脂組成物はレジストパターン上に塗布され、加熱され、未架橋の水溶性樹脂被覆層が現像、除去される。これにより、トレンチパターンやホールパターンが実効的に微細化される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】水溶性樹脂、水溶性架橋剤、界面活性剤および溶剤を含み、酸の存在により架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物において、前記界面活性剤がアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする水溶性樹脂組成物。

【請求項 2】前記界面活性剤が、テトラメチルデシジオールおよびテトラメチルデシジオールポリエトキシレートから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 3】前記界面活性剤の含有量が水溶性樹脂組成物に対し、50～2,000ppmであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 4】前記水溶性樹脂が、ポリビニルアセタールおよびポリビニルアルコールから選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～3 項のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 5】前記水溶性架橋剤が、メラミン系低分子誘導体、グアニン系低分子誘導体、尿素系低分子誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 6】前記溶剤が、水または水と水に可溶性の有機溶剤との混合物であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 7】前記水に可溶性の有機溶剤が、炭素数 1～4 のアルコールであることを特徴とする請求項 6 記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 8】前記炭素数 1～4 のアルコールがイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項 7 記載の水溶性樹脂組成物。

【請求項 9】前記請求項 1～8 に記載の水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な水溶性樹脂組成物およびこの水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料に関する。さらに詳細には、半導体等の製造プロセスなどにおいて、形成されたレジストパターンを被覆し、この被覆層を架橋することによりレジストのパターンを太らせ、これによりトレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化し、短波長用の露光装置や位相シフトレチクル等の高価な設備投資をすることなく、レジストパターンのスペース部の寸法を効果的に縮小することのできる水溶性樹脂組成物およびこの水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】LSIなどの半導体デバイスの製造や、LCDパネルの液晶表示装置の表示面の作成、サーマルヘッドなどの回路基板の製造等を初めとする幅広い分野において、微細素子を形成するあるいは微細加工を施すために、従来からフォトリソグラフィ技術が用いられている。フォトリソグラフィ技術を用いてレジストパターンを形成するために、従来から種々のポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物が用いられている。近年、半導体デバイスなどの高集積化に伴い、製造プロセスに要求される配線および分離幅はますます微細化され、これに対応すべくより短波長の光を用いてレジストパターンの微細化を図ること、位相シフトレチクル等を用いることにより微細なレジストパターンを形成すること、さらには新規レジストの開発など種々試みられている。しかし、従来の露光によるフォトリソグラフィ技術では、その波長限界を越える微細なレジストパターンを形成することは困難であるし、また短波長用の露光装置や位相シフトレチクル等を用いる装置は高価である。このため、従来公知のポジ型あるいはネガ型感光性樹脂組成物を用い、従来公知のパターン形成方法によりパターン形成を行った後、形成されたレジストパターンに被覆層を施し、レジストの加熱および／または露光によりレジストに生成された酸を前記被覆層へ拡散させ、この拡散された酸により被覆層を架橋させることによりレジストパターンを太らせ、結果としてレジストパターン間の幅を狭くすることによってレジストパターンの微細化を図り、実効的に解像限界以下の微細レジストパターンを形成する微細パターン形成方法が提案され、この方法に用いることのできる被覆層形成用組成物も種々のものが知られている（例えば、特開平5-241348号公報、特開平6-250379号公報、特開平10-73927号公報など）。

【0003】上記被覆層形成用組成物として、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、さらに必要に応じ可塑剤や界面活性剤を含み、酸の存在で架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物が提案されているが、従来知られた水溶性樹脂組成物は段差のあるレジストパターン上での塗布膜の均一性が不十分なため、パターン微細化後の寸法制御性も不十分であり、歩留まりの向上の点からもこの改善が望まれていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、従来公知の方法で形成されたレジストパターンに被覆層を施し、この被覆層を架橋させてレジストのパターンを太らせることにより、トレンチパターンやホールパターンを実効的に限界解像以下に微細化することのできるパターン形成方法に用いることができ、レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた被覆層を形成することができ、水溶性樹脂組成物を提供することである。また、本発明の

他の目的は、上記水溶性樹脂組成物からなる微細パターン形成材料を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究、検討を行った結果、レジストパターンを形成した後にレジストパターンに被覆される、水溶性樹脂および水溶性架橋剤を含有し、酸の存在で架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物に、特定の界面活性剤を含有させることにより、上記従来の問題点が解消され、レジストパターン段差上での塗布特性およびパターン微細化の際の寸法制御性に優れた水溶性樹脂組成物を得ることができることを見出して、本発明をなしたものである。すなわち、本発明の水溶性樹脂組成物は、水溶性樹脂、水溶性架橋剤、界面活性剤および溶剤を含み、酸の存在により架橋反応を生じる水溶性樹脂組成物において、前記界面活性剤としてアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシシレートから選ばれた少なくとも1種を用いることを特徴とするものである。

【0006】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる水溶性樹脂は、水への溶解度が0.1重量%以上の重合体であれば公知公用のいずれのものも用いることができる。水溶性樹脂の具体例としては、親水性単位を含む単独重合体もしくは多元共重合体で、例えばポリビニルアルコール（部分鹸化物を含む）、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリ（2-ヒドロキシエチルアクリレート）、ポリ（2-ヒドロキシエチルメタクリレート）、ポリ（4-ヒドロキシブチルアクリレート）、ポリ（4-ヒドロキシブチルメタクリレート）、ポリ（グリコシロキシエチルアクリレート）、ポリ（グリコシロキシエチルメタクリレート）、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、ポリビニルアセタール（部分アセタール化物を含む）、ポリエチレンイミン、ポリエチレンオキシド、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、オキサゾリン基含有水溶性樹脂、水溶性メラミン樹脂、水溶性尿素樹脂、アルキッド樹脂、スルホンアミドあるいはこれらの塩などが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また2種以上を組合わせて用いてもよい。

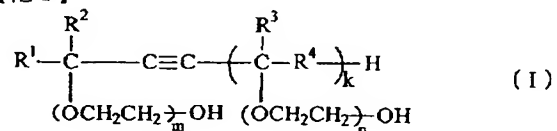
【0007】また、用いられる水溶性樹脂の分子量は、重量平均分子量で1,000~10,000が好ましく、2,000~5,000がより好ましい。通常、水溶性樹脂の分子量が1,000より小さいと塗布性が劣り、均質な塗布膜が得られ難くなると共に塗布膜の経時安定性が低下し、一方分子量が10,000を超えると、塗布時に糸引き現象が起こったり、レジスト表面への広がりが悪く、少量の滴下量で均一な塗布膜を得ることが難しくなる。

【0008】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる水溶性架橋剤は、酸によって架橋を生じせしめる水溶性化合物であればよく、特に限定されるものではない。本発明で用いることができる水溶性架橋剤を具体的に例示すれば、メラミン系低分子誘導体、グアナミン系低分子誘導体、尿素系低分子誘導体、グリコールウリル、アルコキシアルキル化アミノ樹脂を挙げることができる。メラミン系低分子誘導体としては、メラミン、メトキシメチル化メラミン、エトキシメチル化メラミン、プロポキシメチル化メラミン、ブトキシメチル化メラミン、ヘキサメチロールメラミンなどが挙げられる。また、グアナミン系低分子誘導体としては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メチル化ベンゾグアナミンが挙げられる。更に、尿素系低分子誘導体としては、尿素、モノメチロール尿素、ジメチロール尿素、アルコキシメチレン尿素、N-アルコキシメチレン尿素、エチレン尿素、エチレン尿素カルボン酸が挙げられる。一方、アルコキシアルキル化アミノ樹脂としては、アルコキシアルキル化メラミン樹脂、アルコキシアルキル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシアルキル化尿素樹脂などを挙げることができる。具体的には、メトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化メラミン樹脂、プロポキシメチル化メラミン樹脂、ブトキシメチル化メラミン樹脂、エトキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、メトキシメチル化尿素樹脂、エトキシメチル化尿素樹脂、プロポキシメチル化尿素樹脂、ブトキシメチル化尿素樹脂などが挙げられる。これら水溶性架橋剤は、単独でまたは2種以上組合わせて使用することができ、その配合量は水溶性樹脂100重量部当たり、1~70重量部、好ましくは10~50重量部である。

【0009】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる界面活性剤は、アセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシシレートである。本発明において好ましく用いることができるアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシシレート、アセチレングリコール類のポリエトキシシレートとして、例えば、下記一般式（I）で示される化合物がその一つとして挙げられる。

#### 【0010】

##### 【化1】



（式中、R<sup>1</sup> は炭素数1~20の直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、R<sup>2</sup> およびR<sup>3</sup> は、各々独立して、Hまたは炭素数1~3の直鎖または分岐鎖アルキル基を表

し、 $R'$  は炭素数 1～20 の直鎖または分岐鎖アルキレン基を表し、 $k$  は 0 または 1 であり、 $m$  および  $n$  は、各々独立して、0 を含む正数を表す。)

【0011】本発明において用いることのできるアセチレンアルコール類、アセチレングリコール類、アセチレンアルコール類のポリエトキシレートおよびアセチレングリコール類のポリエトキシレートの好ましい例を具体的に示すと、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオールおよびこれらのポリエトキシレートなどである。そして、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールなどのテトラメチルデシンジオールおよびそのポリエトキシレートが特に好ましいものである。これら本発明の界面活性剤は、単独または 2 種以上組み合わせて用いることができ、その配合量は本発明の水溶性樹脂組成物に対し、通常 50～2, 000 ppm、好ましくは 100～1, 000 ppm である。

【0012】本発明の水溶性樹脂組成物で用いられる溶剤は、水溶性樹脂組成物の構成成分を溶解することができ、かつ水溶性樹脂組成物塗布対象の基板に既に形成されているレジストパターンを溶解しないものであればどのようなものでもよい。通常この溶剤としては、少なくとも水を含む溶剤、具体的には水または水と水に可溶の範囲で溶解された有機溶剤との混合物が用いられる。本発明で溶剤として用いられる水は、水であれば特に制限はないが、蒸留、イオン交換処理、フィルター処理、各種吸着処理等により有機不純物、金属イオンなどが除去された純水が好ましい。

【0013】一方、水に溶解されて用いられる有機溶剤は、通常組成物の塗布性等の向上を目的として用いられるものである。この水に溶解されて用いられる有機溶剤は、水に可溶性範囲の混合量で用いられる限りにおいて、従来公知の有機溶剤の何れのものも用いることができる。すなわち、水に対して 0.1 重量%以上溶解する水可溶性の有機溶剤の何れも使用可能である。使用される有機溶剤としては水に可溶性の有機溶剤が好ましい。本発明において用いることのできる有機溶剤の例を具体的に示すと、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、2-ヘプタノンシクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸エステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類； $N$ 、 $N$ -ジメチルアセトアミド、 $N$ -メチルピロリドン等のアミド類； $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート等の極性溶剤などを挙げることができる。好ましい有機溶剤としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の炭素数 1～4 の低級アルコールが挙げられ、特に好ましいのはイソプロピルアルコールである。これら有機溶剤は、単独または 2 種以上を混合して使用することができる。

【0014】本発明の水溶性樹脂組成物により被覆されるレジストパターンを形成するために用いられるレジスト材料としては、従来公知のフォトリソグ材料のいずれをも用いることができる。フォトリソグ材料は、光照射または加熱により酸を発生するものでもよいし、レジスト材料自体光照射または加熱により酸を発生しないものでもよい。レジスト材料が、光照射あるいは加熱により本来酸を生じないものである場合には、レジスト材料中に、更に、酸あるいは光照射または加熱により酸を発生する材料を添加してもよいし、レジストパターンを形成した後、レジストパターンを酸溶液または酸蒸気などで処理して、レジストパターンに酸を含浸させるようにしてもよい。レジスト材料としては、代表的には、ノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤との混合物、光照射により酸を発生しこの発生した酸の触媒作用を利用してレジストパターンを形成する化学増幅型のポジまたはネガレジストを挙げることができる。

【0015】本発明の水溶性樹脂組成物は、基板上に形成されたレジストパターンに水溶性樹脂組成物を塗布して被覆層を形成し、レジストパターンから供給される酸によりこの被覆層を架橋させ、この後現像により架橋されていない水溶性樹脂組成物を除去することによりレジストパターンが太らされる公知の方法のいずれの方法においても用いることができる。以下、レジストパターンを太らせる従来公知の方法の一例を示すが、本発明の水溶性樹脂組成物が適用される方法が以下の方法に限定されるものではないことは勿論である。

【0016】まず、基板上に、フォトリソグをスピンコートなど従来公知の方法により塗布する。プリベーク（例えば、ベーク温度：70～140℃で 1 分程度）

後、g線、i線などの紫外線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ光などの遠紫外線、X線、電子線などで露光し、必要に応じポストエクスポージャーベイク（PEB）を行ったのち（例えば、ベーク温度：50～140℃）、現像し、必要であれば現像後ベークを行い（例えば、ベーク温度：60～120℃）、レジストパターンを形成する。次いで、このレジストパターンが形成された基板に、水溶性樹脂組成物を塗布し、必要に応じプリベークし（例えば、80～100℃、60～70秒）、被覆層被膜を形成する。水溶性樹脂組成物を塗布する方法は、レジストパターン上に水溶性樹脂組成物が塗布できればどのような方法でもよく、例えばレジストの塗布の際に従来から使用されている、スピコート法、スプレー法、浸漬法、ローラーコート法などが挙げられる。

【0017】次いで、基板上に形成されたレジストパターンと被覆層とを加熱処理（ミキシングベーク）し、レジストパターン中での酸の発生および拡散を促進させ、あるいは既にレジストパターン中に存在する酸の拡散を促進させ、被覆層に拡散された酸により被覆層を架橋させる。ミキシングベークの温度およびベーク時間は、使用されるレジスト、被覆層を形成する材料、架橋膜厚などにより適宜決定されるもので、通常85～150℃程度の温度で、60～120秒程度行われる。さらに、架橋された被覆層を、水、水と水可溶性の有機溶剤との混合物あるいはTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム\*

## (成分)

ポリビニルアルコール	(重量部)
メトキシメチル化メラミン	8.0
2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオールポリエトキシレート	2.0
イソプロピルアルコール	0.001
水	10.0
	79.999

## 【0021】比較例1（水溶性樹脂組成物の調整）

以下の割合で各成分を用い、実施例1と同様にして、水※

## (成分)

ポリビニルアルコール	(重量部)
メトキシメチル化メラミン	8.0
イソプロピルアルコール	2.0
水	10.0
	80.0

## 【0022】比較例2（水溶性樹脂組成物の調整）

以下の割合で各成分を用い、実施例1と同様にして、水★

## (成分)

ポリビニルアルコール	(重量部)
メトキシメチル化メラミン	8.0
メガファックR-08（大日本インキ化学工業社製）	2.0
イソプロピルアルコール	0.001
水	10.0
	79.999

## 【0023】実施例2（水溶性樹脂組成物の評価）

ライン・アンド・スペースパターンの形成

\*ム）などのアルカリ水溶液等により現像処理して、未架橋被覆層を溶解除去する。以上の処理により、トレンチパターンやホールパターンを実効的に微細化することができる。

【0018】なお、レジストが露光により酸を発生することができるものであれば、レジストの露光波長に応じた光源を用い、レジストパターンおよび被覆層を有する基板を全面露光するあるいは所望の箇所を露光し、必要に応じ加熱することにより酸の発生および水溶性樹脂組成物中への拡散を行わせ、全面あるいは所望箇所の被覆層の架橋を行うこともできる。また、架橋する膜厚は、レジスト材料、レジストの膜厚、レジストへの照射量、照射強度、照射時間、加熱温度、加熱時間、水溶性樹脂組成物などの選択により適宜制御することができる。水溶性樹脂組成物に関しては、例えば水溶性樹脂および架橋剤の種類や使用量、2種以上の水溶性樹脂あるいは架橋剤を混合使用する場合にはその混合比などの選択により架橋膜厚の制御を行うことができる。

## 【0019】

20 【実施例】以下に本発明をその実施例をもって説明するが、本発明の態様はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0020】実施例1（水溶性樹脂組成物の調整）

以下の割合で各成分を混合し、十分に攪拌、溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過し、水溶性樹脂組成物Aを調整した。

## (重量部)

8.0
2.0
0.001
10.0
79.999

※溶性樹脂組成物Bを調整した。

## (重量部)

8.0
2.0
10.0
80.0

★溶性樹脂組成物Cを調整した。

## (重量部)

8.0
2.0
0.001
10.0
79.999

ポジ型感光性樹脂組成物 AZ（登録商標、以下同じ）

50 7900（クラリアントジャパン社製）を東京エレクト



ロン社製スピナー (MK-V) にて、HMDS (ヘキサメチルジシラザン) 処理した6インチシリコンウェハに塗布し、90℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.96μmのレジスト膜が得られるように調整した。次いでi線(365nm)の露光波長を有する露光装置(日立製作所社製 LD-5015 i CW, NA=0.50)を用いて、種々のライン・アンド・スペース幅のそろったパターンを用い露光し、110℃、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク(PEB)を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液(AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)を用い、23℃の条件下で1分間スプレーパドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

#### 【0024】コンタクトホールパターンの形成

ポジ型感光性樹脂組成物AZ DX3200P(クラリアントジャパン社製)を東京エレクトロン社製スピナー(MK-V)にて、HMDS処理した6インチシリコンウェハに塗布し、80℃、60秒間ホットプレートにてプリベークを行い、約0.8μmのレジスト膜が得られるように調整した。次いで、KrFレーザー(248nm)の露光波長を有する露光装置(キャノン社製 FPA-3000EX5, NA=0.63)を用いて、種々のホール径のそろったパターンを用い露光し、110℃、60秒間ホットプレートにてポストエクスポージャーベーク(PEB)を行った後、クラリアントジャパン社製アルカリ現像液(AZ 300MIFデベロッパー、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)で23℃の条件下で1分間スプレーパドル現像してポジ型レジストパターンを得た。

#### 【0025】塗布特性の評価

得られたライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂組成物Aをリソテックジャパン社製スピナー(LT-1000)で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜が得られるように調整した。\*

$$\text{寸法縮小率 (\%)} = \frac{(\text{不溶化層形成前の寸法}) - (\text{不溶化層形成後の寸法})}{(\text{不溶化層形成前の寸法})} \times 100$$

#### 【0029】比較例3および4(水溶性樹脂組成物の評価)

水溶性樹脂組成物Aに代えて、水溶性樹脂組成物B及び水溶性樹脂組成物Cを用いること以外実施例2と同様に

\* 塗布特性の評価は、ライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上で上記塗布膜がストリエーションやフィッシュアイのような塗布欠陥を生じていないかどうかを、目視および光学顕微鏡観察により確認、評価した。結果を表1に示す。なお、塗布特性の評価は、次の基準に基づいて行われた。

#### 【0026】(塗布特性評価基準)

○ : フィッシュアイやストリエーションといった塗布ムラが観察されず、均一な塗布膜が形成されている

△ : フィッシュアイのようなはじきはなく十分な塗膜形成はするものの、レジストパターン段差に対し十分なカバー特性を有さないことによるストリエーション等の塗布ムラが観察される

× : フィッシュアイのようなはじきを生じ、十分な膜形成が困難である

#### 【0027】寸法縮小率の評価

上記で得られたライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂をリソテックジャパン社製スピナー(LT-1000)で塗布し、85℃、70秒間ホットプレートにてベークを行い、約0.4μmの水溶性樹脂膜が得られるように調整した。更に110℃、90秒間ホットプレートにてミキシングベークを行い、架橋反応を進行させた後、純水を用い23℃の条件下で1分間現像処理を行い、未架橋層を剥離し、ライン・アンド・スペースおよびコンタクトホールパターン上に水溶性樹脂膜の架橋不溶化層を得た。さらに、110℃、120秒間ホットプレートにて乾燥のためにベーク処理を行った。寸法縮小率の評価は、日立製作所社製高精度外観寸法評価装置(S-7280H)にて、不溶化層形成前後でライン・アンド・スペースパターンのスペース幅及びコンタクトホールパターンのホール径について測長を行い、この時の測長値変化を観察した。寸法縮小率は次式によって求めた。結果を表1に示す。

#### 【0028】

して、塗布特性および寸法縮小率の評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0030】

【表1】

表 1

	水溶性樹脂組成物	塗布特性		寸法縮小率	
		A Z 7900	A Z D X 3200P	A Z 7900	A Z D X 3200P
実施例 2	A	○	○	43.6	51.0
比較例 3	B	△	△	37.1	45.5
比較例 4	C	×	×	37.6	46.8

## 【0031】

【発明の効果】以上説明したことから明らかなように、本発明の水溶性樹脂組成物は、レジストパターン段差上での塗布特性に優れ、また硬化膜の寸法制御性にも優れているため、基板の表面状態の如何にかかわらず、レジストパターンのパターン間隙を実効的に、精度よく微細化することができ、波長限界を超えるパターンを良好且\*

10\*つ経済的に形成することができる。また、このようにして形成された微細レジストパターンをマスクとして用いることにより、半導体基材上に縮小されたトレンチパターンやホールを形成することができ、微細トレンチパターンやホールを有する半導体装置等を簡単に且つ歩留まりよく製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 7

識別記号

F I

テームコード' (参考)

C 0 8 L 61/20

C 0 8 L 61/20

71/02

71/02

G 0 3 F 7/11

5 0 1

G 0 3 F 7/11

5 0 1

7/40

5 1 1

7/40

5 1 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 0

F ターム(参考) 2H025 AA00 AB16 DA02 FA39

2H096 AA25 AA27 CA20 HA05 HA30

JA04

4J002 BE02W BE04W BE06W BG01W

BG07W BH01W BJ00W CC16W

CC18W CC23X CC24X CF01W

CH02W CH02Y CL07W CM01W

CM02W EC037 EC047 ED037

ET016 EU186 FD14X FD146

FD31Y FD317 GP03 GQ05

5F046 AA28